

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260603

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

H01M 2/20

H01M 2/32

(21)Application number : 2001-058192

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 02.03.2001

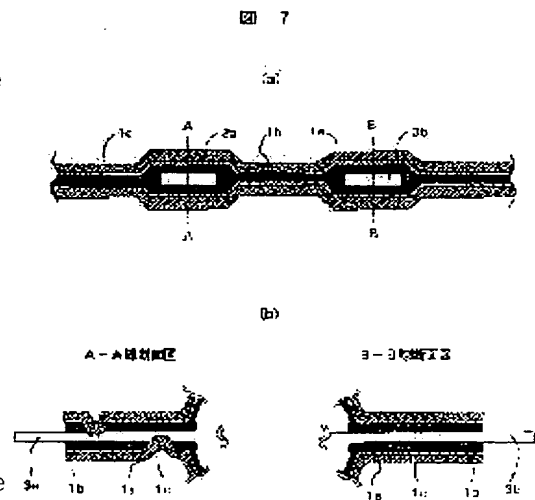
(72)Inventor : YAMASHITA MASATAKA

(54) LAMINATED OUTER PACKAGE SEALED BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated outer package sealed battery completely preventing the problems of destroying barrier property to water that cannot be found by an insulation check of normal positive and negative poles and is generated, on the basis of contact between a metal layer of a laminated sheet exterior and the positive pole or the negative pole, lowering battery performance caused by destroying the barrier property, and expanding of the laminated sheet outer package body.

SOLUTION: In this sealed battery, an electric-power generating element which includes a positive pole, a negative pole, and an electrolyte is stored in the laminated sheet outer package body made by adhering a heat-sealing resinous layer on at least one surface of the metal layer. When the metal layer makes contact with the negative pole to have a negative potential and becomes electrochemically unstable, the metal layer is electrically connected to the positive pole to be at the same potential with the positive pole, in advance. When the metal layer makes contact with the positive pole to have a positive potential and becomes electrochemically unstable, the metal layer is electrically connected to the negative pole to be at the same potential with the negative pole, in advance.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-260603

(P2002-260603A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 M	2/02	H 0 1 M	K 5 H 0 1 1
	2/20		Z 5 H 0 2 2
	2/32		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-58192(P2001-58192)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

Fターム(参考) 5H011 AA03 AA12 AA17 BB04 CC10

DD11

5H022 AA02 AA04 AA09 BB08 BB27

CC30 KK07

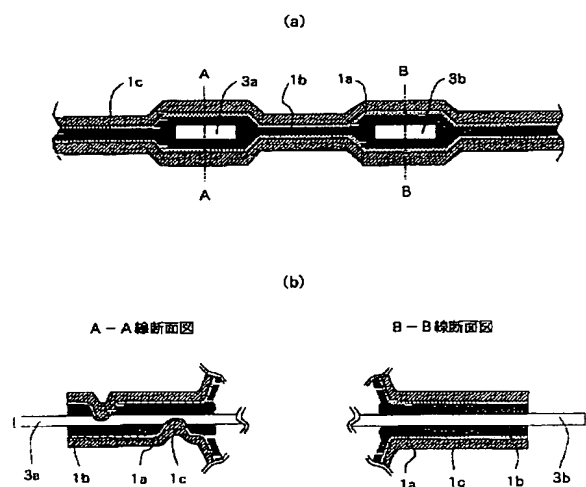
(54) 【発明の名称】 ラミネート外装密閉電池

(57) 【要約】

【課題】 通常の正極と負極の絶縁検査等では発見できない、ラミネートシート外装体の金属層と正極又は負極との接触に基づいて発生する、水分等に対するバリアー性の消失、それによって生じられる電池性能の低下、ラミネートシート外装体の膨満の問題が完全に防止されたラミネート外装密閉電池を提供する。

【解決手段】 金属層の少なくとも1面に熱融着性の樹脂層が固着されてなるラミネートシート外装体に、正極と負極と電解質とを含む発電要素が収納された密閉電池において、前記金属層が負極と接触して負極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合は、前記金属層を予め正極と電気的に接続して正極と同電位にせしめ、又は前記金属層が正極と接触して正極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合は、前記金属層を予め負極と電気的に接続して負極と同電位にせしめておくことを特徴とするラミネート外装密閉電池。

図 7



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属層の少なくとも1面に熱融着性の樹脂層が固着されてなるラミネートシート外装体に、正極と負極と電解質を含む発電要素が収納された密閉電池において、前記金属層が負極と接触して負極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合は、前記金属層を予め正極と電気的に接続して正極と同電位にせしめ、又は前記金属層が正極と接触して正極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合は、前記金属層を予め負極と電気的に接続して負極と同電位にせしめておくことを特徴とするラミネート外装密閉電池。

【請求項2】 前記金属層と正極、又は負極とを電気的に接続するのに、正極集電タブ又は負極集電タブを用いることを特徴とする請求項1記載のラミネート外装密閉電池。

【請求項3】 前記金属層が、アルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金のいずれかからなり、前記金属層を予め正極と電気的に接続して正極と同電位にせしめておくことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のラミネート外装密閉電池。

【請求項4】 前記金属層が銅又は銅主体の合金、ニッケル又はニッケル主体の合金、鉄又は鉄主体の合金のいずれかからなり、前記金属層を予め負極と電気的に接続して負極と同電位にせしめておくことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のラミネート外装密閉電池。

【請求項5】 正極又は負極と同電位としない他方の集電タブの導入部の周りを除き、対向するラミネートシートの前記金属層同士が接触するように圧着することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のラミネート外装密閉電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発電要素がラミネートシートからなる外装体に収納された密閉電池に関し、詳しくはラミネート外装体の密閉構造に関する。

【0002】

【従来の技術】カード型のポリマー電池およびリチウムイオン電池などに代表されるラミネートシートからなる外装体（以下、単に「外装体」という。）に収納された密閉電池は、図1（断面図）に示すように、外装体1の内部に正極2aと負極2bと電解質又はセパレータ2cとから成る発電要素2が収納され、外装体1は、図2（断面図）に示すように、金属層1aの内面に熱融着樹脂層1b、外面に外装樹脂層1cが配置されたラミネートシートから構成されている。このような密閉電池の外装体1は、図3（平面図）に示すように、熱融着等により封口された第1～第3の封口部イ～ハを有するのが一般的であり、正極に取り付けられた正極集電タブ3aと負極に取り付けられた負極集電タブ3bが、第1封口部イから電池外に導出される構造になっている。そして、

第1封口部イは、正極集電タブ3aと負極集電タブ3bを介在して、熱融着樹脂層1bで封口されるので、外装体1の金属層1aと正極集電タブ3a、負極集電タブ3bとは電気的に絶縁するように構成されている。

【0003】ところが、製造工程で不適切なハンドリングや不具合等（特に、図4（断面図）に見られるような正、負極集電タブに幅方向の反り）があると、外装体1の金属層1aと正極集電タブ3a及び／又は負極集電タブ3bが電気的に接触する場合がある。すなわち、

（1）外装体1の金属層1aが、図4にみられるように、正極集電タブ3aと負極集電タブ3bとに同時に接触する場合、（2）外装体1の金属層1aが、正極集電タブ3aとのみ接触する場合、（3）外装体1の金属層1aが、負極集電タブ3bとのみ接触する場合とがある。

【0004】前記（1）の場合は、正極と負極が短絡しているので、通常の正極と負極との絶縁検査等で簡単に検出でき、このような密閉電池は直ちに不合格品として除去することができ、製品として出荷されることがないので問題となることはない。ところが、前記（2）～（3）の場合は、正極と負極が短絡している訳ではないので、通常の正、負極の絶縁検査では正常な値を示すので、製品として出荷される場合がある。

【0005】ところで、この前記（2）～（3）のような場合に、更に製造工程等でトラブルが重なり、外装体1の内面の熱融着樹脂層1bにピンホール等の欠損部分が生じていると、図5～6に見られるように、該部分で外装体1の金属層1aが電解質と直接接触して、局部的に「緻密な金属組織の破壊」、或いは「金属の溶解」が発生し、結果として水分等に対するバリアー特性が消失し、出荷後に以下で述べるように、侵入した水分による電池性能の低下、ラミネートシート外装体1の膨満という深刻な問題が発生する。

【0006】このことを、以下に例を挙げて更に詳細に説明する。発電要素が非水系電解液もしくは電解質を含むポリマー電池又はリチウムイオン電池の電池系の場合、外装体1の金属層1aがアルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金のいずれかであり、これがリチウム金属の電位に対して、0.4～0.8V程度低い電位となる（具体的には、負極集電タブ3bと電気的に接触する場合）場合には、これが更に電解質と接している（具体的には、熱融着樹脂層1bにピンホール等の欠損部分が生じている）と、図5に示されるように電解質中のリチウムが内部に拡散して、リチウムと合金化する。この合金化に伴って、アルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金は体積膨張するとともに、緻密な金属組織が破壊される。

【0007】通常、ラミネートシート外装体1の金属層1aは5～100μmと比較的薄いため、この合金化に

伴って、水分等に対するバリアー特性が消失する。また、同様に、外装体1の金属層1aが、銅又は銅主体の合金、ニッケル又はニッケル主体の合金、鉄又は鉄主体の合金のいずれかの場合に、これがリチウム金属の電位に対して、3V～4V程度高い電位となる（具体的には、正極集電タブ3aと電氣的に接触する）場合には、これが更に電解質と接している（具体的には、熱融着樹脂層1bにピンホール等の欠損部分が生じている）と、図6に示されるように電解質中に該金属が溶出して、外装体1の金属層1aが失われ、水分等に対するバリアー特性が消失する。

【0008】以上の様に、外装体1の金属層1aが正極集電タブ3a或いは負極集電タブ3bと電氣的に接触し、更にラミネートシート外装体1の内面の熱融着樹脂層1bにピンホール等の欠損部分が生じると、ラミネートシート外装体1の金属層1aの水分に対するバリアー特性が部分的に消失し、この部分から電池内部に水分が侵入する。この様な場合、侵入した水分が発電要素と反応し分解されてガスが発生し、電池性能を低下させると共に、ラミネートシート外装体1を膨満させ、商品価値を失わせるという深刻な問題が発生する。

【0009】しかしながら、以上の様な場合、既に述べたように、正極と負極が短絡している訳ではないので、通常の正、負極の絶縁検査では正常な値を示すので、この異常状態を検出することはできない。そこで、この様な事態に対する対応策として、例えば、製造工程で外装体1の金属層1aと正、負極集電タブ3a、3bとの電氣的な接触が発生しないように、熱融着樹脂層1bをラミネートシート全体で厚くする、又は正、負極集電タブ3a、3b回りだけ厚くする、或いは熱融着樹脂層1bを厚くする代わりに、熱融着樹脂層1bに他の電気絶縁性樹脂層を積層することが考えられる。

【0010】確かに、これらの対策で一応の効果が期待できるが、前記した問題を完全に解決するには、少なくとも正、負極集電タブ3a、3b回りの樹脂層の厚みを相当厚くしなくてはならない。そうすると、ラミネート外装密閉電池が部分的又は全体的により厚くなり、利用されるOA機器等内での専有容積が増大し、その結果、商品価値が低下し、コストが上昇するのでこの方法には自ずと限界がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記問題点に鑑み、本発明は、不適切なハンドリング、工程上の不具合等により外装体の金属層が正極集電タブ又は負極集電タブと接触し、且つ外装体の内面の熱融着樹脂層にピンホール等の欠損部分が生じることから発生する、該金属層の水分等に対するバリアー特性の消失を確実に防止して、電池を長期間保存しても電池性能の低下がなく、又ラミネートシート外装体を膨満させるというトラブルが発生することがない、外装体に収納された密閉電池を提供するこ

とを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題は、次の発明により達成できる。すなわち、第1の発明は、金属層の少なくとも1面に熱融着性の樹脂層が固着されてなる外装体に、正極と負極と電解質とを含む発電要素が収納された密閉電池において、前記金属層が負極と接触して負極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合は、前記金属層を予め正極と電氣的に接続して正極と同電位にせしめ、又は前記金属層が正極と接触して正極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合は、前記金属層を予め負極と電氣的に接続して負極と同電位にせしめておくことを特徴とするラミネート外装密閉電池である。

【0013】なお、第1の発明で、「金属層が負極と接触して負極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合」又は「金属層が正極と接触して正極電位を有すると電気化学的に不安定となる場合」とは、それと同時に外装体の内面の熱融着樹脂層にピンホール等の欠損部分が生じると、外装体の金属層と電解質とが直接接触して、局部的に「緻密な金属組織の破壊」又は「金属の溶解」を発生させ、結果として水分等に対するバリアー特性を消失させる状態をいう。この構成であると、外装体の金属層が、該金属に対して電気化学的に安定な電位範囲である正極、又は負極のいずれか一方の電位を予め選択することにより、不適切なハンドリング、工程上の不具合等により外装体の内面の熱融着樹脂層にピンホール等の欠損部分が生じても、該金属層が電気化学的に不安定な電位になることがなく、前記した「緻密な金属組織の破壊」や「金属の溶解」問題、ひいては水分等に対するバリアー特性の消失を未然に防止できる。

【0014】外装体の金属層の電位を、正極又は負極の一方と実質的に同電位にするには、外装体の金属層と正極又は負極の一方のいずれかの部位で溶接、かしめ、圧着等の手段を用いて電氣的に接続すれば達成できる。その中でも、特に次の第2の発明が有効である。第2の発明は、外装体の金属層と、正極に接続された正極集電タブ又は負極に接続された負極集電タブの一方とを電氣的に接続することで外装体の金属層と正極又は負極の一方とを実質的に同電位とすることを特徴とする第1の発明のラミネート外装密閉電池である。

【0015】この第2の発明の手段によれば、集電タブ導出部の封口を行なう際に、外装体の金属層と正極集電タブ又は負極集電タブのいずれか一方とを、溶接、かしめ、圧着等の手段を用いて電氣的に接続することが可能であるので、第1の発明の具体的な実施が容易である。とりわけ、正極集電タブ又は負極集電タブをヒートシールする際に、上下からラミネートシートを圧着して、図7～図9(b) A-A線断面に示されるように、ラミネートシートの金属層1aを押圧して正極集電タブ3a又は負極集電タブ3bに曲げて接続する、曲げ加工用凸部

を設けたシール金型を使用すると便利である。

【0016】第3の発明は、外装体が、アルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金のいずれかからなる金属層を少なくとも1層以上有するラミネート外装密閉電池において、外装体の金属層を予め正極と電気的に接続して正極と同電位にせしめておくことを特徴とする第1の発明又は第2の発明のラミネート外装密閉電池である。アルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金は、リチウム金属の電位に対して、0.4～0.8V程度低い電位となると電気化学的に不安定となり合金化する。

【0017】一方、ポリマー電池又はリチウムイオン電池では、通常、少なくともリチウム金属に対して、2V～5V程度の高い電位の材料を正極活物質とする。従って、これらの電池では、外装体の金属層がアルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金である場合には、外装体の金属層を正極と電気的に接続することで、電気化学的に安定化され、リチウム金属との合金化が防止できる。よって、長期間、ラミネートシート外装体の金属層の水分等に対するバリアー特性を維持できるので、電池の信頼性が一層高まる。この場合、正極と電気的に接続するための正極の集電タブの材質としては、アルミニウム又はアルミニウム主体の合金、チタン又はチタン主体の合金、ステンレススチール等が使用できる。ステンレススチールを使用する場合には、特にモリブデン等を含む高耐食性のステンレススチールがより好ましい。

【0018】第4の発明は、外装体が、銅又は銅主体の合金、ニッケル又はニッケル主体の合金、鉄又は鉄主体の合金のいずれかからなる金属層を少なくとも1層以上有するラミネート外装密閉電池において、外装体の金属層を予め負極と電気的に接続して負極と同電位にせしめておくことを特徴とする第1の発明又は第2の発明のラミネート外装密閉電池である。銅又は銅主体の合金、ニッケル又はニッケル主体の合金、鉄又は鉄主体の合金は、リチウム金属の電位に対して、3V～4V程度高い電位になると、電気化学的に不安定となり、イオン化して電解質中に溶出する。

【0019】一方、ポリマー電池およびリチウムイオン電池では、通常、少なくともリチウム金属に対して、0V～2V程度の低い電位の材料を負極活物質とする。従って、これらの電池では、外装体の金属層が、銅又は銅主体の合金、ニッケル又はニッケル主体の合金、鉄又は鉄主体の合金である場合には、外装体の金属層を負極と電気的に接続することで、電気化学的に安定化され、該金属の電解質中への溶出が防止できる。よって、長期間、ラミネートシート外装体の金属層の水分等に対するバリアー特性を維持できるので、電池の信頼性が一層高まる。この場合、負極と電気的に接続するための負極の集電タブの材質としては、銅又は銅主体の合金、ニッケル又はニッケル主体の合金、鉄又は鉄主体の合金又はステンレススチール等が使用できる。特に、ニッケル又はニッケル主体の合金がより好ましい。

【0020】第5の発明は、正極又は負極と同電位としない他方の集電タブの導入部の周りを除いて、対向するラミネートシートの前記金属層同士が接触するように圧着することを特徴とする第1～4の発明のいずれかのラミネート外装密閉電池である。外装体の金属層と接続せず同電位としない集電タブの導入部の周り以外では、例えば、図10(b) C-C線断面図に示されるように、対向するラミネートシートの金属層1a、1a同士が接触するように加熱圧着することで、ラミネートフィルムの熱融着部の接着強度を高めるとともに、金属層同士を部分的に接触させることで熱融着部の水分等に対するバリアー特性を向上させることができるので、電池の信頼性が一層高まる。

【0021】対向するラミネートフィルムのシール部の金属層1a、1aを、図10(b) C-C線断面図に示されるように、部分的に接触させて熱融着せしめるためには、熱融着部に沿って連続する線状の凹凸部を有する一対のシール金型を使って熱圧着する手段、もしくは、熱融着部を加熱した状態で折り畳むという手段等で、金属層1a、1a同士をより確実に密着せしめることができる。更に、その際適度の超音波等のエネルギーを加えることで、金属層1a、1a同士を溶接することは機密性を高め、電池の信頼性を向上することにさらに有効である。

【0022】以下に、本発明のその他の構成について詳しく説明する。

(1) 正極、負極

(正極) 正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子等を正極活物質として用いて構成することができる。

【0023】例えば、リチウムイオン電池、リチウム電池を構成する場合、正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知な物質を使用することが出来るが、高い充放電電圧を示すリチウム遷移金属複合酸化物、例えば、 LiCoO_2 (例えば、特開昭55-136131号公報) や、さらに高容量を目指した LiNiO_2 (例えば、米国特許第4302518号明細書)、複数の金属元素とリチウムの複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$: 特開昭63-299056号公報、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも一種で、NはTi、V、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも一種) : 特開平4-267053号公報)、一般式 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ (但し、MはAl、Ni、Co、V、Cr等の金属中から選ばれた少なくとも一種) 等で表される層状のリチウムマンガン複合酸化物、スピネル類縁マンガン複合酸化物である LiMn_2

O_4 等、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 、 MnO_2 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物等、さらには、一般式 $\text{Li}_y(\text{M}_{1-x}\text{N}_x)_z(\text{PO}_4)_3$ で表されるリン酸リチウム金属複化合物（ここに、 M は V 、 Fe 、 N は Al 、 Ti 、 Zr から選ばれた 2 価以上の陽イオンのうち少なくとも 1 種類である。）、 LiFePO_4 （特開平 9-171827 号公報）、ジスルフィド化合物（米国特許第 4833048 号明細書）、伝導性ポリマーであるポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールおよびそれらの誘導体からなる群等を挙げることができる。これら正極活物質材料の中の少なくとも 1 種、および、導電助材としてのグラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック等の炭素材料、および、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン等の公知の結着剤を添加し、それらを混合して、集電体であるアルミニウム、チタン、ステンレススチール等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチドメタル、発泡メタルおよびカーボクロス、カーボンペーパー等に塗布もしくは充填し、正極とすることができる。

【0024】（負極）負極は、目的とする電池の種類に応じて、炭素質材料、金属材料、金属酸化物、金属窒化物または特定の高分子等を負極活物質として用いて構成することができる。

【0025】すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば易黒鉛化炭素材料、難黒鉛化炭素系材料、黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズ炭素繊維、メソフェーズ小球体等の炭素材料およびこれらの炭素材料を複合化した炭素材料等を使用することができる。このほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や単結晶のケイ素（特開平 5-74463 号公報）、非晶質ケイ素（特開平 7-29602 号公報）、ケイ素を含む合金（特開昭 63-66369、特開昭 63-174275、特開昭 63-285865 号公報等）、 Sn 、 Mn 、 Fe 、 Pb 、 Ge 等の少なくとも 1 種を含む非晶質酸化物（国際公開番号 $\text{WO}96/33519$ ）や合金およびそれらの材料の複合体等を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の公知の結着剤を単独も

しくは混合して添加し、さらに、導電助材として、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、銀（特開昭 63-148、554 号公報）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭 59-20、971 号公報）などを 1 種またはこれらの混合物として含ませ、それらを混合して、集電体である銅、ニッケル、ステンレススチール、銅板等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチドメタル、発泡メタルおよびカーボクロス、カーボンペーパー等に塗布もしくは充填し、負極とすることができる。

【0026】さらに、リチウム金属あるいは Zn 、 Cd 、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 等を含むリチウム合金、および、これらリチウム合金微粒子表面に前記炭素材料等を被覆した複合材料等を負極活物質に用いることもできる。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てが使用することが出来るが、例えば黒鉛粉末、メソフェーズ炭素繊維、メソフェーズ小球体等が好ましく用いられる。

【0027】（2）電解質

本発明で用いられる電解質としては、従来公知のいずれのものでも使用することができ、例示すれば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭 57-74、974 号公報）、低級脂肪族カルボン酸リチウム（特開昭 60-41、773 号公報）、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI （特開昭 60-247、265 号公報）、クロロボランリチウム（特開昭 61-165、957 号公報）、四フェニルホウ酸リチウム（特開昭 61-214、376 号公報）、 LiSCN 、 LiNO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{HC}=\text{CH}_2)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9-\text{HC}=\text{CH}_2)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_3-\text{HC}=\text{CH}_2)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOLi}$ 、 $\text{LiSO}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を挙げることができ、これら 1 種以上の塩から構成できる。特に、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 等のフッ素スルホン酸リチウム塩、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等のスルホニルイミドリチウム塩、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等が好ましく、電解質は、以下に示す非水系溶媒の少なくとも 1 種以上を混合した溶媒に溶解した溶液の形態で用いることができる。

【0028】非水系溶媒を例示すれば、エチレンカーボ

ネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン1, 2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチラクトン、プロピオラクトン、酢酸メチル 2-ジメトキシエタン等のエステル化合物、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973号公報）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 170号公報）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15, 771, 同62-22, 372, 同62-108, 474号公報）、スルホラン（特開昭62-31, 959号公報）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 961号公報）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069, 同62-290, 071号公報）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872号公報）、ジエチルエーテル（特開昭63-62, 166号公報）、1, 3-プロパンサルトン（特開昭63-102, 173号公報）等の非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。

【0029】例えば、なかでも、エチレンカーボネートを含有させることが好ましく、例えばエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートおよびあるいはジエチルカーボネートの混合液に $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 等のスルホニルイミドリチウム塩、 $LiBF_4$ およびあるいは $LiPF_6$ を含む電解質が好ましい。これら電解質を電池内に添加する量は、電池設計に応じて必要量使用すべきものであるが、支持電解質の濃度は、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。さらに、電解液の他に次に示す様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、大別して、有機固体電解質と無機固体電解質に分けられる。

【0030】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体が該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135, 447号公報）、ポリプロピレンオキサライド誘導体が該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302, 同62-254, 303, 同63-193, 954号公報）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4, 792, 504, 同4, 830, 939号明細書、特開昭62-22, 375, 同62-22, 376, 同63-22, 375, 同63-22, 776, 特開平1-95, 117号公報）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256, 573号公報）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278, 774号公報）。

【0031】無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ （特開昭49-81, 899号公報）、 $xLi_3PO_4-(1-x)Li_4SiO_4$ （特開昭59-60, 866号公報）、 Li_2SiS_3 （特開昭60-501, 731号公報）、硫化リン化合物（特開昭62-82, 665号公報）などが有効である。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1, 768号公報）も知られている。これら電解質は、正極中の空孔、負極中の空孔、正極と負極の間の空隙、およびその周辺に配置され、液状、ゲル状、ゾル状、固体状等のいずれの形態であってもよいが、本発明は電解質が完全な固体状でない場合、特にその有効性を発揮する。もちろん、電解質が固体状であっても、直接、ラミネートフィルムの欠陥部分に電解質が接触する場合は、その有効性を発揮する。

【0032】(3) セパレータ

固体電解質等を用いれば、本発明に必ずしもセパレーターは必要ではないが、通常、微多孔性のフィルムを使用することが多く、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマーやエチレン-ブテン共重合ポリマー等からなるものが好ましい。さらに、ポリエチレンとポリプロピレン、ポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作ったものも好ましい。また、不織布や織布を使用することもでき、糸の径が0.1 μm から5 μm で、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン1共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン等の繊維糸からなるものが好ましい。さらには、特開平8-306352に示される叩解可能な再生セルロース繊維の叩解原料を10重量%以上使用して抄造された紙を用いてもよい。これらのセパレーターは、単一の材料であっても、複合材料であっても良い。特に、孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したもの、微多孔フィルムと不織布、微多孔フィルムと織布、不織布と紙など異なる形態の材料を複合したものが特に好ましい。本発明のセパレーターは、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでいても良い。更に空隙や表面を界面活性剤で処理して親水化したものでも良い。また、必ずしも、厚さ、構成材料の成分が限定されるものではないが、好ましくは5 μm 以上100 μm 以下、より好ましくは5 μm 以上50 μm 以下の範囲に最適値がある。

【0033】(4) ラミネートフィルム

内面の熱融着樹脂層としては、アルミニウム、銅、ニッケル等と集電タブとの接着性および自己接着性に優

れ、高温ヒートシール性があること、耐電解液性を満足するものとして、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン（変性PP）、不飽和カルボン酸変性ポリエチレン（変性PE）、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等の酸変性ポリオレフィン系の樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体のほか、ポリエチレンもしくはポリプロピレンに前記共重合体の一種または二種以上をブレンドしたようなポリオレフィン系樹脂などを用いられる。また、外装樹脂層としては、強度、耐久性等に優れる2軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステル樹脂フィルム、2軸延伸ナイロン（ON）フィルム等のポリアミド樹脂フィルム、ポリイミドフィルム、ポリカーボネートフィルムなどを使用することができる。特に、加工性、経済性を加味すると、PETフィルム、ONフィルムが適している。内面の熱融着樹脂層／金属層／外装樹脂層との界面には、必要に応じて、2液硬化型のポリウレタン樹脂等の接着剤層を設けてもよい。

【0034】（5）熱シール

図3（a）に示されるように、1枚のラミネートフィルムを中央から折り返し、この中に発電要素を収納してその縁部を熱シールした3方シール袋状に、もしくは、図3（b）に示されるように、1枚のラミネートフィルムの対向する辺を貼り合わせ、予めラミネートフィルムを筒状ににして、その筒の中に発電要素を収納して、筒の両端を熱シールしたピロー袋状に、または、図3（c）に示されるように、2枚のラミネートフィルム間に発電要素を配置し、4辺を熱シールした4方シール袋状にラミネートフィルム外装体を形成してもよい。正極集電タブ3aまたは負極集電タブ3b回りを熱シールするに際して、図7～図9（b）A-A線断面に示されるように、ラミネートフィルムの金属層1aが正極集電タブ3aもしくは負極集電タブ3bのいずれか一方の集電タブに電気的に接続されるように、一方の集電タブの熱シール部分に凸部を設けた金型を使用すると、ラミネートフィルム外装材の熱シールとラミネートフィルムの金属層と正極もしくは負極いずれか一方と電気的に接続できて好都合である。

【0035】

【実施例】本発明について、以下具体的に説明する。

実施例1

（発電要素の作製）粉碎した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド／ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10 μ mの帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作

製した。

【0036】LiCoO₂ 91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド／ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ20 μ mの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。これらの正、負極に夫々アルミニウム、ニッケル製の集電タブを溶接により取り付け付けた。次に、前記正極、負極との間に約25 μ mのポリエチレン微多孔膜配置して長円形状に捲回して、発電要素を作成した。

【0037】（ラミネートシート外装体への封入）2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層／ウレタン接着剤層／アルミニウム合金層／ウレタン接着剤層／2軸延伸ポリエチレンテレフタレートの5層構造から成るシート状のラミネート材を用意し、このラミネート材を中央より折り返し、該端部同士を溶着して筒状体を成形した。次に、この筒状のラミネート材収納空間内に前記発電要素を正、負極両集電タブがその一方の開口部から突出するように挿入配置した。続いて、この状態で、正、負極両集電タブが突出している開口部のラミネート材を、凸部を持つシール金型を使用して溶着し、ラミネートシート of アルミニウム合金層がアルミニウム正極集電タブに、図7（b）A-A線断面図で示される構造のように接続する封止部を形成した。

【0038】その後、この状態で80℃12時間の条件で真空乾燥を行い、取り出し、冷却後、乾燥雰囲気下で、正極と負極の間に100Vの電圧を印加して、10秒後の電流値を微少電流計を用いて測定することにより、正極と負極間の絶縁性を検査したところ、200個中8個について、1 μ A以上の電流が流れつづける絶縁不良が検出され、除去された。残りの192個に、エチレンカーボネートと γ -ブチラクトンとが体積比1：2の割合で混合された混合溶媒に、電解質であるLiBF₄が1.5M（モル／リットル）の割合で溶解された電解液を注入した。

【0039】最後に、反対側のラミネート材の端部を通常通り熱シールして、ラミネート外装密閉電池を作成した。このように作成したラミネート外装電池192個について、充電4.2V、放電3.0Vまでの間で充放電を3回行った後、設計容量である約800mAhの容量を有し、電池として正常に機能することを確認した上で、約4.1Vの充電状態で25℃、14日間貯蔵して、電圧降下を観測し、正極と負極の短絡の有無を検査したところ、192個中3個不合格品として除去された。さらに、この残りの189個について、300mAh放電の後、約400mAhの残存容量を残した状態で、25℃、180日間貯蔵した後、外観、充放電容

量、内部インピーダンスの検査を行ったが、189個全数とも異常は認められなかった。

【0040】〈比較例1〉正極、負極集電タブが突出している開口部のラミネート外装材を、正極タブと負極タブいずれともラミネート外装材の金属層と接触しないように、平坦に金型を使用して熱シールした以外は、すべて実施例1と同様にしてラミネートフィルム外装電池を作成した。このようにして作成したラミネートフィルム外装電池の注液前の絶縁性の検査では、200個中6個が絶縁不良として除去された。残り194個中2個が充放電後の短絡検査で除去された。この残りの192個について、300mAh放電の後、約400mAhの残存容量を残した状態で、25℃、180日間貯蔵した後、外観、充放電容量、内部インピーダンスの検査を行ったところ、12個ラミネート外装体が大きく膨れ、外観異常が認められた。外観上異常があった12個については、電池としての電気的な特性にも異常が認められ、不都合があった。

【0041】〈実施例2〉炭酸エチレン(EC)42.5重量部/炭酸プロピレン(PC)42.5重量部/LiPF₆15重量部からなる混合物の30重量部に、重量平均分子量Mw60万のポリ(ビニリデンフルオロライド-ヘキサフルオロプロピレン)10重量部と炭酸ジエチル60重量部を混合溶解させてゲル状電解質を得、これを実施例1の正極、負極に均一に塗布し含浸させゲル状電解質電池を作製し、これを発電要素とし、且つラミネートシートとして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層/ウレタン接着剤層/銅層/ウレタン接着剤層、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートの5層構造から成るシート状のラミネート材を用い、凸部を持つシール金型を使用して溶着し、ラミネートシートの銅層がニッケル製負極集電タブに、図7(b)A-A線断面図と同じ様に接続した以外は、全て実施例1と同様にしてラミネート外装密閉電池を作製した。

【0042】このようにして作成したラミネートフィルム外装電池の注液前の絶縁性の検査では、200個中9個が絶縁不良として除去された。残り191個中3個が充放電後の短絡検査で除去された。この残りの188個について、300mAh放電の後、約400mAhの残存容量を残した状態で、25℃、180日間貯蔵した後、外観、充放電容量、内部インピーダンスの検査を行ったが、188個全数とも異常は認められなかった。

【0043】〈比較例2〉正極、負極集電タブが突出している開口部のラミネート外装材を、正極タブと負極タブいずれともラミネート外装材の金属層と接触しないように、平坦に金型を使用して熱シールした以外は、すべて実施例2と同様にしてラミネートフィルム外装電池を作成した。このようにして作成したラミネートフィルム外装電池の注液前の絶縁性の検査では、200個中8個が絶縁不良として除去された。残り192個中3個が充

放電後の短絡検査で除去された。この残りの189個について、300mAh放電の後、約400mAhの残存容量を残した状態で、25℃、180日間貯蔵した後、外観、充放電容量、内部インピーダンスの検査を行ったところ、11個ラミネート外装体が大きく膨れ、外観異常が認められた。外観上異常があった11個については、電池としての電気的な特性にも異常が認められ、不都合があった。

【0044】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明のラミネート外装密閉電池によれば、通常の正極と負極の絶縁検査等では発見できない、ラミネートシート外装体の金属層と正極又は負極との接触に基づく、水分等に対するバリアー性の消失、それによって生じられる電池性能の低下、ラミネートシート外装体の膨満という深刻な問題が完全に防止される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のラミネート外装密閉電池の断面図である。

【図2】本発明のラミネートシートの断面図である。

【図3】本発明のラミネート外装密閉電池の平面図である。

【図4】製造工程で不適切なハンドリングや不具合等が生じた場合の正、負極両集電タブ回りのラミネート構造を示す断面図である。

【図5】製造工程で不適切なハンドリングや不具合等が生じた場合のA1金属層1aと電解質との反応を示す概念図である。

【図6】製造工程で不適切なハンドリングや不具合等が生じた場合のCu金属層1aと電解質との反応を示す概念図である。

【図7】本発明のラミネート外装密閉電池の正、負極両集電タブ回りのラミネート構造の1実施態様を示す断面図である。

【図8】本発明のラミネート外装密閉電池の正、負極両集電タブ回りのラミネート構造の1実施態様を示す断面図である。

【図9】本発明のラミネート外装密閉電池の正、負極両集電タブ回りのラミネート構造の1実施態様を示す断面図である。

【図10】本発明のラミネート外装密閉電池の対向するラミネートシートの金属層同士が接触するように加熱圧着した構造を示す断面図である。

【符号の説明】

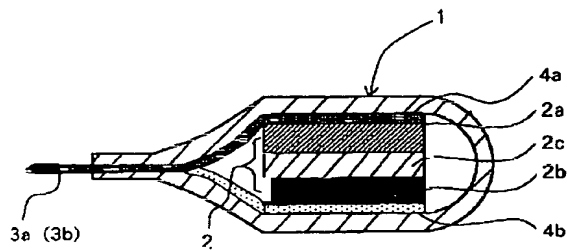
- 1 ラミネート外装体
- 1a 金属層
- 1b 熱融着樹脂層
- 1c 外装樹脂層
- 2 発電要素
- 2a 正極

2b 負極
2c 電解質又はセパレータ
3a 正極集電タブ
3b 負極集電タブ
4a 正極集電体

4b 負極集電体
イ 第1封口部
ロ 第2封口部
ハ 第3封口部

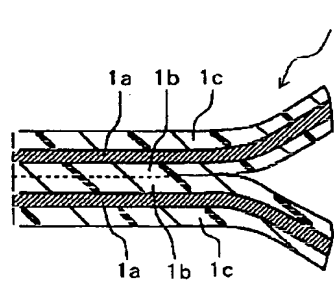
【図1】

図 1



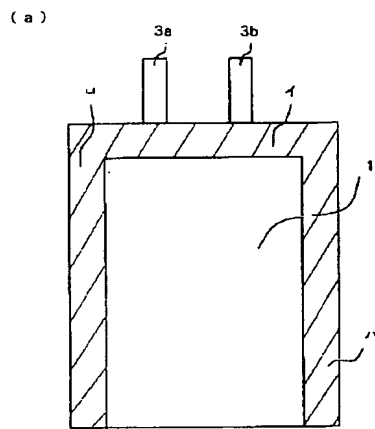
【図2】

図 2



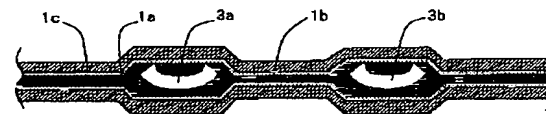
【図3】

図 3



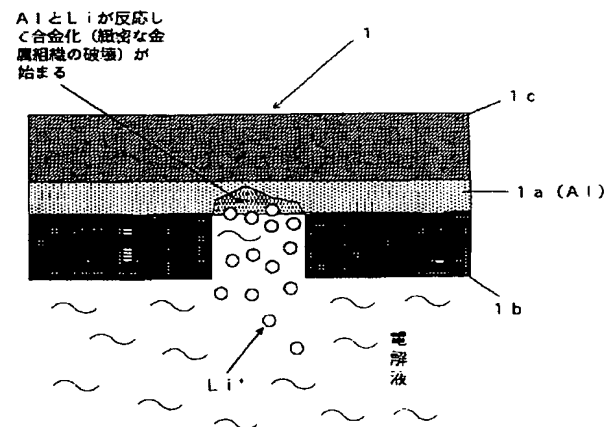
【図4】

図 4

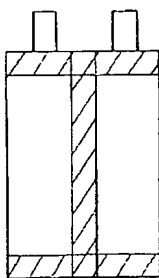


【図5】

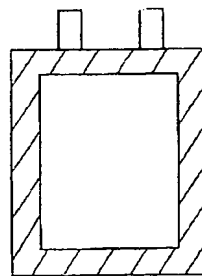
図 5



(b)

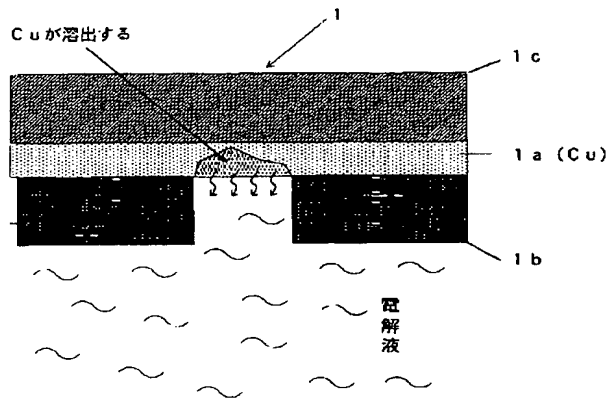


(c)



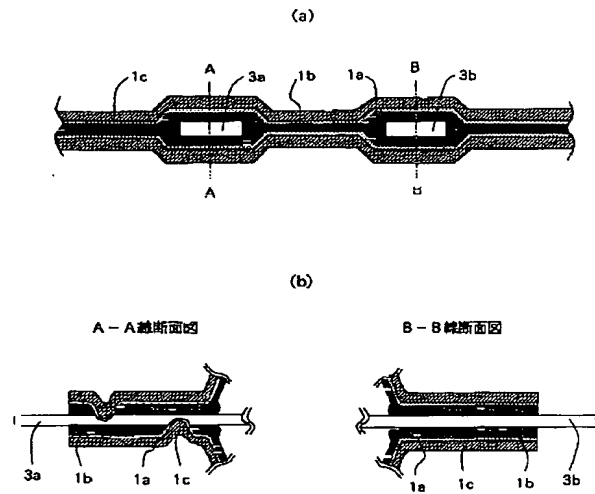
【図6】

図 6



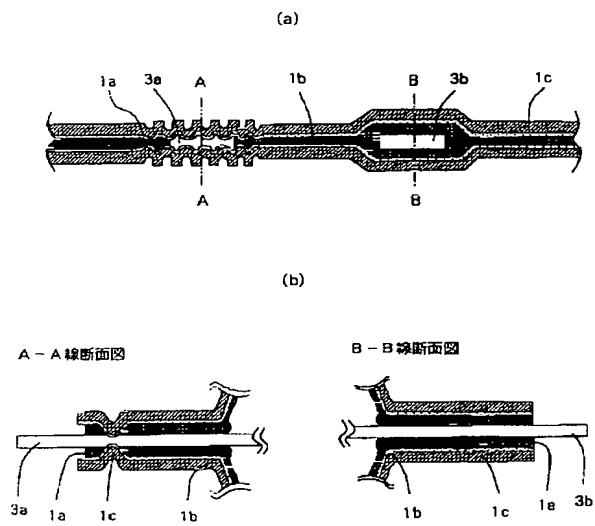
【図7】

図 7



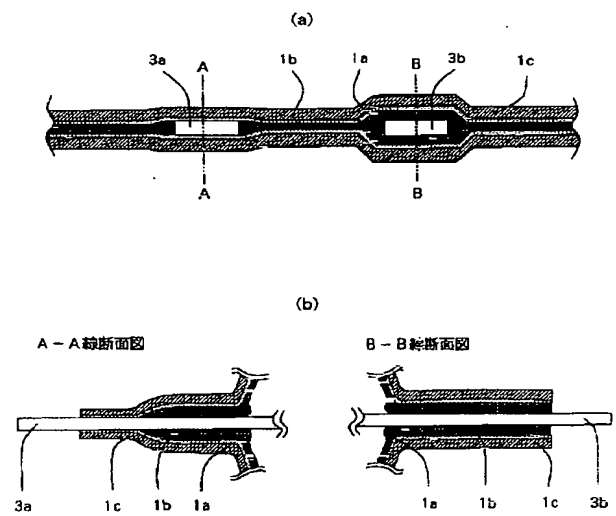
【図8】

図 8



【図9】

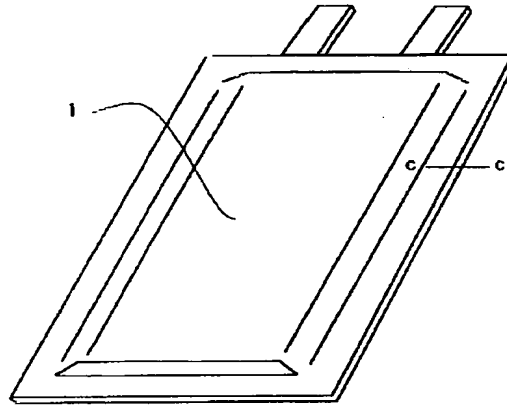
図 9



【图 10】

图 10

(a)



(b)

1 c-c 線断面図

2 c-c 線断面図

